

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos

Relatório de Estágio

Resina poliéster: caracterização e estudo das condições de
cura e propriedades mecânicas

Aluno: Alessandro Justino de Castro

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

FLORIANÓPOLIS – SC

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Grupo de Estudo em Materiais Poliméricos

Resina poliéster: caracterização e estudo das condições de cura e propriedades mecânicas

Trabalho submetido ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos (estágio supervisionado obrigatório, com duração de seis meses - QMC 5515), para obtenção do título de Bacharel em Química.

Alessandro Justino de Castro

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis, julho de 2003.

A amizade está na alma
e a alma não morre.

Em memória de minha mãe

Agradecimentos

Ao professor Alfredo, por seus ensinamentos, sua orientação e apoio dispensados no decorrer deste trabalho

Aos professores Valdir Soldi, José Bertolino, Augusto Ceccato, Eduardo Pinheiro, Luiz Madureira, Miguel Caro e Gean Salmoria, pela contribuição dispensada no decorrer deste trabalho.

À Marly, que sempre enfatizou a importância de zelar pela segurança de todos os que utilizam o laboratório. Obrigado por toda a colaboração científica e lição de vida.

Ao Ricardo Vinícius, pela contribuição, incentivo e amizade dispensados no decorrer deste trabalho.

Ao pessoal do laboratório de polímeros, Márcia, Gilmene, Patrícia, Suzana, Betsy, Wallace, Matias, Marcela, Aline, Jerusa, Adriana, Betina, Alexandra, e a todas as pessoas sempre presentes.

Aos colegas Rafael D., Adriano, Fabrício, Fábio, Marcelo S., Eduardo, Juliano V., Rodolfo, Pedro e todos os demais colegas de aula que pacientemente, sempre se dispuseram a compartilhar seus conhecimentos.

Aos verdadeiros amigos que sempre me apoiaram nos estudos.

Aos meus pais, Albi e Ana Maria, pelo amor, credibilidade e positividade na ajuda da conquista dessa etapa.

À Andréa, Daniela, Sérgio, Anselmo, Juliano, Fernando e a todos aqueles que estiveram presentes, em algum momento, na minha vida.

Aos atendentes da Central do Fiberglass, que não mediram esforços para fornecer subsídios técnicos sobre o material lá adquirido.

A todas as pessoas não citadas, Professores, funcionários, colegas de aula e do laboratório, registro aqui meus sinceros agradecimentos pelo apoio e amizade.

Ao Senhor nosso Pastor, que nos dá Vida!

Sumário

Lista de Figuras	VI
Lista de Tabelas	VIII
Resumo	IX
1. Introdução	1
1.1 – Resina	1
1.2 – Resinas poliésteres	2
1.3 – Resinas poliésteres insaturadas	3
1.4 – Aditivos	6
1.5 – Propriedades mecânicas	7
1.6 – Método de cobertura manual	10
2. Objetivos	11
3. Materiais e Métodos	11
3.1 – Materiais	11
3.2 - Métodos	12
3.2.1 – Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	12
3.2.2 – Cromatografia Gasosa (GC)	12
3.2.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	13
3.2.4 – Corpos de Prova	14
3.2.5 – Máquina de Ensaio Universal	14
4. Resultados e Discussão	14
4.1 – Caracterização da resina comercial	15
4.2 – Caracterização do estireno	17
4.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	18
4.4 – Efeito da temperatura na cura da resina poliéster UceFlex UC-2120	19
4.5 – Propriedades mecânicas da resina poliéster UceFlex UC-2120 curada	24
5. Conclusão	28
6. Referências Bibliográficas	29

Lista de figuras

Figura 1 - Esquema representando o efeito do grau de cristalinidade e reticulação	5
Figura 2 - Esquema representativo de um material polimérico reticulado a partir de componentes de baixa massa molar.....	6
Figura 3 - Gráfico de tensão-deformação.....	8
Figura 4 - Esquema exemplificando deformações nos materiais plásticos: (a) Alongamento de uma molécula de polímero, (b) Estiramento de uma molécula enovelada, (c) Cisalhamento intermolecular	9
Figura 5 - Classificação dos plásticos com base nos diagramas tensão-deformação: (a) mole e fraco, (b) fraco e frágil, (c) forte e resistente, d) duro e forte.....	10
Figura 6 - Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier da resina comercial UceFlex UC-2120	16
Figura 7 - Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier do estireno	17
Figura 8 - Cromatograma do estireno.	18
Figura 9 - Curva de Calorimetria Diferencial de Varredura para resina UceFlex UC-2120.....	19
Figura 10 - Curvas de DSC de amostras de resina poliéster UceFlex UC-2120 curada em forno a 50°C por diferentes tempos.....	20
Figura 11 - Curvas de DSC de amostras de resina poliéster UceFlex UC-2120 curada em forno a 75°C por diferentes tempos.....	20
Figura 12 - Curvas de DSC de amostras de resina poliéster UceFlex UC-2120 curada em forno a 100°C por diferentes tempos.....	21
Figura 13 - Gráfico de $\Delta H_{\text{residual}}$ para a resina poliéster UceFlex UC-2120 curada em forno a temperatura constante em diferentes tempos.....	22
Figura 14 - Gráfico do grau de reticulação para a resina poliéster UceFlex UC-2120 curada em diferentes tempos a diferentes temperaturas	24

Figura 15 - Curvas de tensão-deformação para resina poliéster UceFlex UC-2120 curada sob diferentes temperaturas.....	25
Figura 16 - Curvas de tensão-deformação da resina poliéster UceFlex UC-2120 curada a 50°C e testadas a tempos diferentes	26
Figura 17 - Curvas de tensão-deformação para resina UceFlex UC-2120 e resina com adição de estireno na proporção de 9:1, curadas a 100°C	27

Lista de tabelas

Tabela 1 – Bandas de FTIR características dos grupos funcionais dos componentes da resina	16
Tabela 2 - Bandas de FTIR características dos grupos funcionais do estireno.....	17
Tabela 3 - Quantidades de $\Delta H_{\text{residual}}$ após cura em forno para temperaturas de 50, 75 e 100°C, por diferentes tempos	21
Tabela 4 – Grau de conversão de amostras curadas a diferentes tempos sob diferentes temperaturas	23
Tabela 5 – Valores das propriedades mecânicas sob diferentes temperaturas de cura	25
Tabela 6 – Valores das propriedades mecânicas para resina curada a 50°C a diferentes tempos	26
Tabela 7 - Valores das propriedades mecânicas da resina UceFlex UC-2120 e resina com adição de estireno, curadas a 100°C	27

Resumo

Recentemente, estudos relacionados com obtenção de polímeros e suas misturas têm se mostrado como alternativa na obtenção de novos materiais, melhorando-os ou em substituição aos já existentes.

Este trabalho tem como objetivo, acompanhar o processo de cura de uma resina poliéster, a diferentes temperaturas, bem como analisar as propriedades mecânicas da resina curada e o efeito do aumento da quantidade de estireno na mistura reacional. A resina foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e o estireno, por infravermelho (FTIR) e cromatografia gasosa (G.C.). Os corpos de prova foram preparados em um molde devidamente prensados e curados em diferentes temperaturas por trinta minutos. O processo de cura da resina foi acompanhado por calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde as amostras foram previamente curadas em um forno por diferentes tempos, a temperatura constante. As propriedades mecânicas dos corpos de prova, como a tensão-deformação, foram avaliadas em uma máquina de ensaio universal. Os corpos de prova curados a 100°C, apresentaram maior valor de Módulo de Young e tensão máxima. A adição de maior quantidade de estireno na resina comercial, reduziu sensivelmente os valores das propriedades mecânicas do produto final.

Portanto, este estudo mostrou que à temperatura de 100°C, reduz o tempo necessário para se obter um grau de cura máximo destes materiais poliméricos e deixando-os com propriedades mecânicas adequadas para aplicação em artigos náuticos.

1. INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos são bastante utilizados atualmente e em algumas situações de maneira indevida. Os polímeros apresentam uma performance inigualável se comparada com outros materiais e com custo relativamente baixo. Podem ser obtidos através do processo de polimerização que consiste em reações com moléculas de massa molar menor. O número de repetições da unidade monomérica denomina-se grau de polimerização e permite estimar a massa molar da macromolécula.

A maioria dos polímeros produzidos industrialmente contém mais de um tipo de unidades de repetição (monômeros), nas quais se arranjam aleatoriamente, em blocos ou em seqüências mistas. Quando existem duas unidades em uma cadeia polimérica o termo copolímero é usado para descrever a macromolécula. A reação de reticulação entre resinas poliésteres insaturadas e monômeros vinílicos (estireno), permite as cadeias de polímeros conectar-se umas com as outras, e produzir uma rede tridimensional, que transforma a resina líquida viscosa em uma peça termofixa. A adição de pequenas quantidades de aditivos sob condições de processamento específico pode aumentar o conteúdo de estireno residual.¹

1.1 - Resina

O termo *plástico*, bastante utilizado nos dias atuais, é utilizado genericamente para designar um grupo de materiais que pode ser moldado pelo menos uma vez. A indústria de plásticos convencional restringe-se a macromoléculas de origem sintética, sendo excluídos materiais moldáveis de origem mineral do tipo cerâmico ou cimento.²

O componente básico desses plásticos é a resina, um material que pode amolecer e fluir, e que ainda pode ser moldado. A reação de polimerização pode ser iniciada devido à presença de iniciadores, luz ou calor, formando um material polimérico. Quando a reação de polimerização resulta em ligações cruzadas entre os componentes, o material resultante apresenta-se rígido e com boa resistência mecânica. Neste caso específico a resina é denominada de termofixa, não

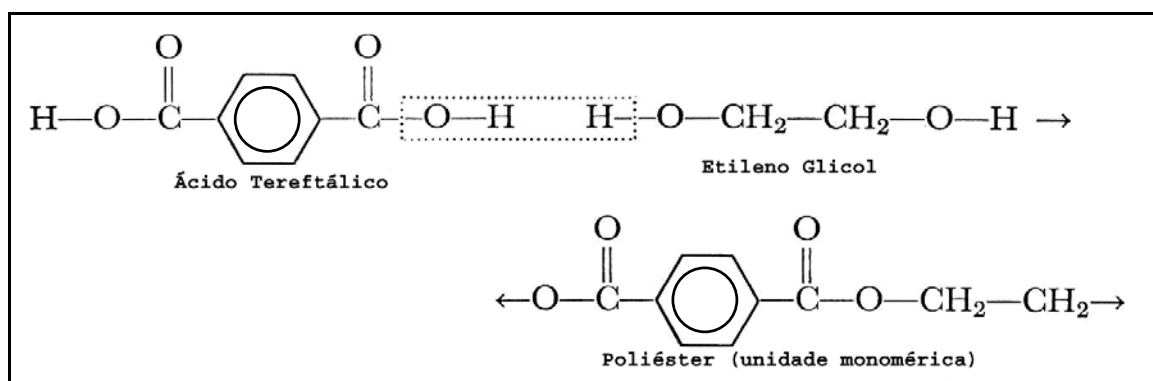
permitindo moldagens posteriores com o fornecimento de calor ou agentes químicos. As resinas termoplásticas, por outro lado, permitem moldagem posterior. Algumas resinas podem ser formadas por vários componentes para apresentar uma ou outra característica, ou vários tipos de comportamentos intermediários.

As diferenças entre as resinas estão associadas com grupos específicos ligados à cadeia principal, os quais podem variar e estão diretamente relacionados com a propriedade final do produto. Tawfik e colaboradores³ estudaram o efeito do tipo de glicol e do ácido insaturado na cadeia principal do polímero, mostrando que poli(1,2-propileno maleato-o-carboxi ftalanilinato) em presença de estireno apresenta boas propriedades mecânicas e químicas, quando comparados com outros substituintes.

Em algumas situações específicas, o enxerto de um determinado grupo à cadeia principal, favorece a formação de interações ou reações entre as unidades monoméricas. Por exemplo, o enxerto de anidrido maleico tem sido bastante empregado em polímeros, tais como polietileno, polipropileno, entre outros.

1.2 – Resinas Poliéster

As resinas poliéster contêm grupos ésteres e são obtidas através da reação de condensação com um diálcool e um diácido, como reagentes de partida. Essas resinas são convenientemente classificadas em três tipos gerais: a poliéster saturado, poliéster de ácidos insaturados e poliéster de álcoois insaturados, como componente. O exemplo apresentado no esquema a seguir, demonstra a reação de condensação do ácido tereftálico com etileno glicol, liberando uma molécula de água com a formação da cadeia do poliéster.²



Quando há um balanceamento exato entre as quantidades reagentes de ácido e álcool, através da transesterificação, a reação pode formar materiais com longas cadeias moleculares, que posteriormente podem ser convertidas em fibras. Em geral essas fibras quando incorporadas em uma matriz são os componentes que aumentam a força suportada pelo material, onde o principal papel da matriz é transmitir a força para as fibras, reduzindo a propagação de rachaduras e prevenindo fraturas. As fibras têm um papel significativo na aplicação desses materiais em construções.⁴ Uma grande variedade de materiais amorfos ou cristalinos pode ser usada como fibras de reforço, entre os quais as fibras de vidro que são relativamente baratas.⁵

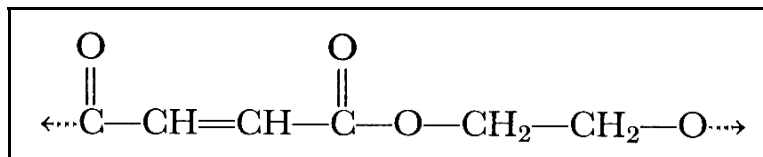
A maioria das resinas termofixas, usadas junto com fibras de vidro para reforço, são as resinas poliéster insaturadas e em menor extensão as resinas epóxi (devido ao seu elevado custo). As fibras reduzem a deformação da matriz, enquanto a matriz transfere as forças externas para as fibras.

A eficiência do reforço está relacionada com a direção da fibra no composto e a direção da força aplicada. A força máxima e módulo são obtidos em um composto ao longo da direção das fibras, mas de qualquer forma, se uma carga é aplicada a 90 graus da direção do filamento, ocorre uma falha sob pequenas forças aplicadas. Esta força transversal não é muito diferente da força da matriz. Portanto, se a carga é aplicada perpendicularmente à direção longitudinal das fibras, elas exercem um pequeno efeito. Se as fibras são descontínuas, a ligação entre a fibra e a matriz é partida no final da fibra e suporta menos força do que a parte central da fibra.

Compostos de poliéster reforçados com fibra de vidro picadas apresentam valores de módulo de força que são da ordem de 20 a 25% daqueles alcançados com fibras contínuas, devido à distribuição aleatória das fibras curtas. Somente uma pequena porcentagem das fibras está alinhada ao longo da linha de ação da força aplicada.⁵ Entretanto, se as fibras curtas forem alinhadas na direção de distribuição da força, as propriedades ainda podem ser inferiores quando comparadas com fibras contínuas, como já foi discutido, uma vez que as fibras curtas suportam menos força do que as fibras contínuas.

1.3 – Resinas Poliéster Insaturadas

Outros tipos de resinas poliéster são aquelas baseadas em ácido insaturado do tipo ácido maleico, ou ácido fumárico. Um segmento da cadeia formada pela reação com etileno glicol é apresentado a seguir.



Esta condensação é feita com anidrido maleico, em temperatura elevada e usualmente em atmosfera de nitrogênio (prevenindo reação prematura na dupla ligação). Estes poliésteres insaturados são geralmente líquidos viscosos, sendo miscíveis com o estireno, que é freqüentemente utilizado na proporção de 30 a 50% em peso ⁶, mas também podem ser sólidos, dependendo do tipo de material empregado na sua obtenção. Estas resinas são capazes de fazer uma subsequente reação de adição semelhante às que ocorrem com o monômero de estireno, na qual as moléculas se ligam formando sólidos com alta resistência mecânica. As propriedades das resinas poliéster insaturadas são muito dependentes da quantidade de estireno.⁷

As resinas poliéster insaturadas, quando reforçadas com fibras de vidro são a base para algumas das mais freqüentes aplicações de materiais poliméricos, como: produtos náuticos, partes de veículos automotores, parte de aeronaves, painéis de construção e dutos, dentre outros. Vários fatores podem contribuir para a formação desse tipo de material polimérico, sendo um dos mais importantes a formação das ligações cruzadas, através da polimerização via radical vinil. Sem liberação de materiais voláteis e sem necessidade de aplicação de pressão, torna-se possível moldar esses plásticos em grandes peças. É importante também ressaltar, a possibilidade de manufaturar esses materiais poliméricos a um custo relativamente baixo. O estireno, utilizado como diluente, redutor de custo e agente reticulante, copolimeriza com o poliéster, produzindo uma rede polimérica interpenetrante. Os resíduos de ácidos insaturados no poliéster inicial fornecem um lugar para reticulação no processo de cura, enquanto que o ácido saturado diminui a tenacidade do produto final curado, reduzindo o grau de reticulação. Essas resinas, geralmente contêm inibidores para prevenir reticulação prematura, mas mesmo

assim podem ter validade limitada. Na prática, peróxido (iniciador) e compostos de cobalto (catalisador), são adicionados à resina antes de aplicar no reforço. A reação catalítica envolve três estágios: iniciação, propagação e terminação. Peróxidos, como o peróxido de metiletilcetona ou o peróxido de cicloexanona, atuam como ativadores das moléculas monoméricas, iniciando a reação de polimerização em cadeia pela combinação com um radical livre. A propagação inicia quando um radical livre reage com um monômero, abrindo sua dupla ligação, originando um novo radical livre. Este reage com um monômero adicional dando continuidade à reação.

Devido a reticulação, o produto polimérico resultante não dissolve e não pode ser amolecido pelo calor. A conversão de resinas não reticuladas em uma rede é o que denominaremos de processo de cura. A cinética do processo de cura depende de fatores como temperatura e incidência de luz. Como os poliésteres insaturados são suscetíveis à inibição da reação de polimerização em presença de ar, superfícies de laminados manuais podem permanecer não curados, macios e em alguns casos pegajosos se expostos livremente ao ar durante a cura. Uma forma simples de evitar este problema é misturar uma pequena quantidade de parafina (ou outro material incompatível) à resina, que sobe para a superfície e forma uma camada protetora sobre a resina durante a cura.

Alguns fatores, tais como grau de cristalinidade, grau de polimerização e grau de reticulação do polímero podem influir nas propriedades mecânicas do produto final.

Três princípios básicos para tornar os polímeros resistentes a temperatura estão esquematizados na Figura 1, os quais são relacionados pela extremidade do triângulo, sendo que os lados e o centro do triângulo indicam as possíveis combinações.⁶

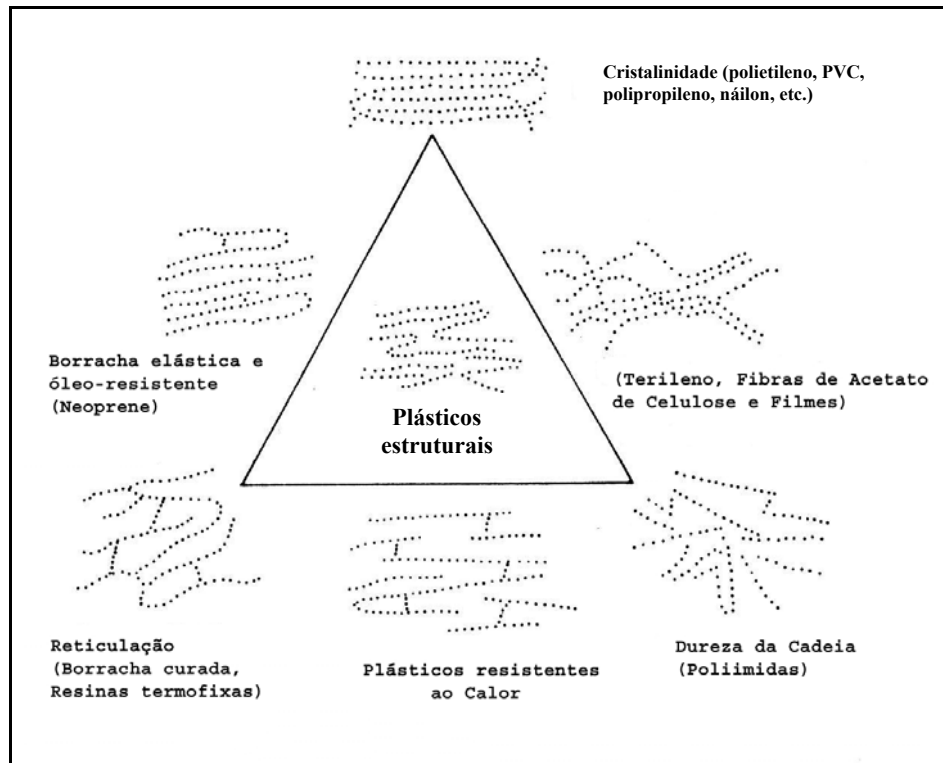


Figura 1- Esquema representando o efeito do grau de cristalinidade e reticulação.

A Figura 2 mostra o esquema de um processo de reticulação a partir de anidrido ftálico, propileno glicol e anidrido maleico.⁶

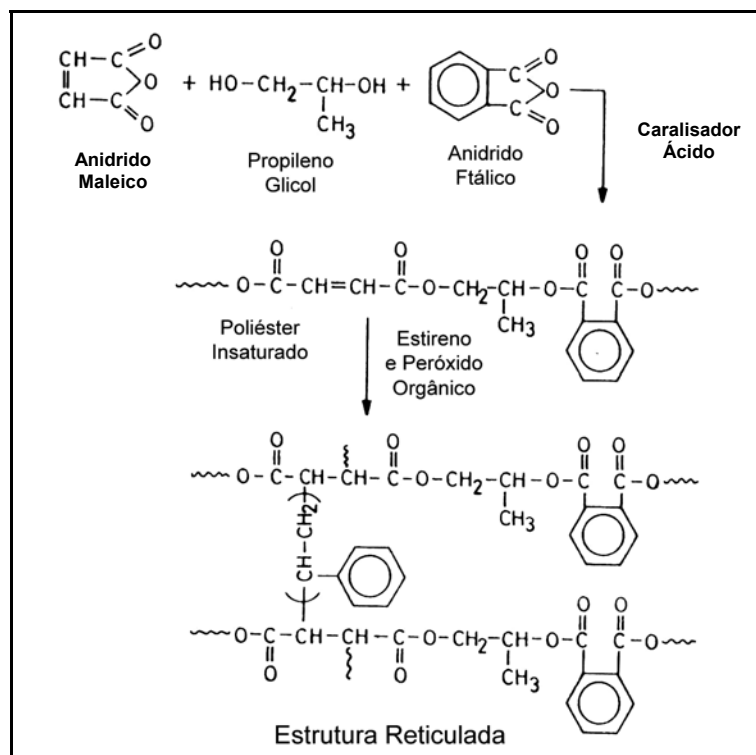


Figura 2- Esquema representativo de um material polimérico reticulado a partir de componentes de baixa massa molar.

Na preparação e cura de uma resina poliéster insaturada, a presença da insaturação etilênica permite a reticulação, por um mecanismo de reação em cadeia. A presença de anidrido ftálico aumenta a flexibilidade do polímero, diminuindo o grau de reticulação.

1.4 – Aditivos

O termo *aditivo* é usado para denotar um reagente que esteja presente em pequena quantidade, de maneira que modifique as propriedades da resina, como por exemplo, os aditivos de processamento (estabilizadores de processamento); flexibilizante como o plastificante; aditivos antienvelhecimento como antioxidantes e estabilizadores ultravioleta; modificadores de propriedades como os pigmentos.⁸

Os enchimentos ou cargas desempenham um papel fundamental na manufatura dos materiais poliméricos, sendo geralmente pós-inorgânicos, tecidos de fibra de vidro ou fibras curtas, incluídas na composição dos polímeros para aumentar a rigidez e dureza. Fibras de vidro possuem alta resistência e são usadas como enchimentos para compostos reforçados com fibra, de resina epóxi ou poliéster. As fibras de vidro, quando utilizadas como reforço de materiais poliméricos, devem ser envoltas completamente pela resina, ou seja, coberta com a resina poliéster, de

maneira que os átomos de silicone polares possam interagir com os grupos vinílicos.⁹

Além de serem fáceis de moldagem e fabricação, muitos plásticos oferecem uma ampla variedade de vantagens em termos de alta resistência, tensão de ruptura, corrosão, resistência à abrasão, baixa fricção e excelente resistência elétrica, mas os componentes da resina podem ser atacados por solventes clorados ou bases fortes e os componentes de vidro por ácido hidrófluorídrico.

1.5 – Propriedades mecânicas

Propriedades mecânicas são importantes para avaliar a aplicação do produto polimérico final e relacioná-las com a aplicação específica. A tensão de ruptura obtida depende de vários fatores como temperatura, umidade, forma do objeto, suas condições de cura entre outras.

A propriedade mecânica de um determinado material polimérico pode ser analisada através de um teste de tensão – deformação. Comportamentos desta propriedade diferem para materiais termoplásticos e termofixos. Uma curva típica para este comportamento é apresentada na Figura 3. Termofixos possuem moléculas reticuladas e apresentam uma quantidade limitada de cisalhamento intermolecular, o que leva geralmente a fraturas em baixas deformações. O Módulo Elástico ou Módulo de Young, corresponde à inclinação inicial da curva (região elástica) de tensão-deformação, sendo medida pela inclinação da reta.

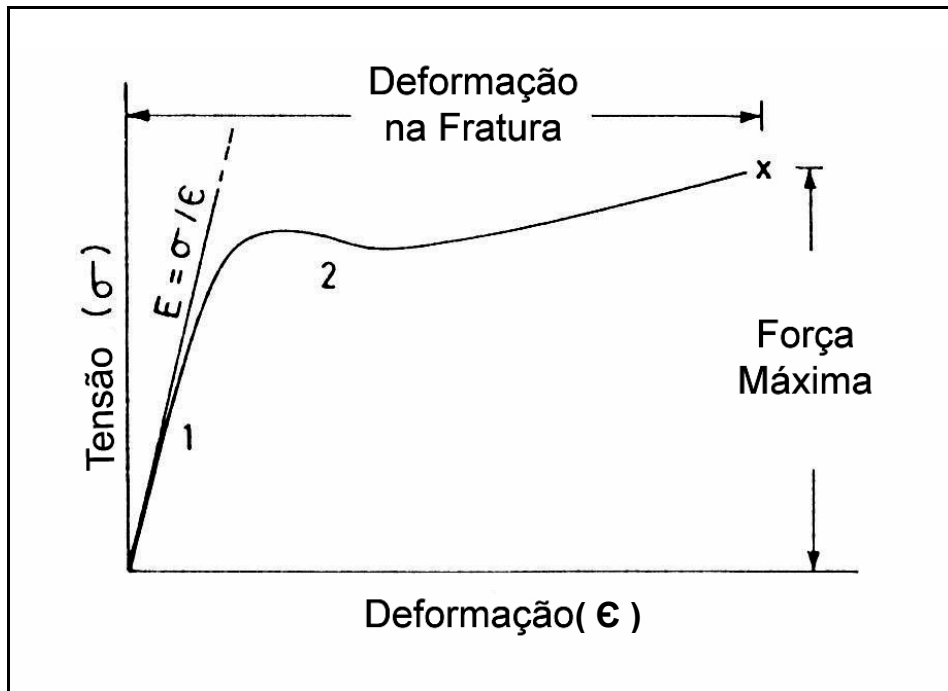


Figura 3 – Gráfico de tensão-deformação. ⁶

Materiais com o comportamento (1) descrito na Figura 3 são sólidos elásticos e a pequena deformação é quase totalmente recuperada. Até o ponto (1) a deformação está associada com o estiramento das ligações interatômicas do plástico, quase que instantânea, recuperáveis e não há permanente deslocamento entre as moléculas. Entre os pontos (1) e (2), a deformação está associada com a linearização de uma cadeia molecular espremida ou enrolada, ocorrendo sem cisalhamento intermolecular. Essa deformação pode ser recuperada com o tempo, mas não instantaneamente.

A Figura 4 mostra um esquema do tipo de estiramento ou cisalhamento das macromoléculas que podem ocorrer quando submetidas a uma tensão.

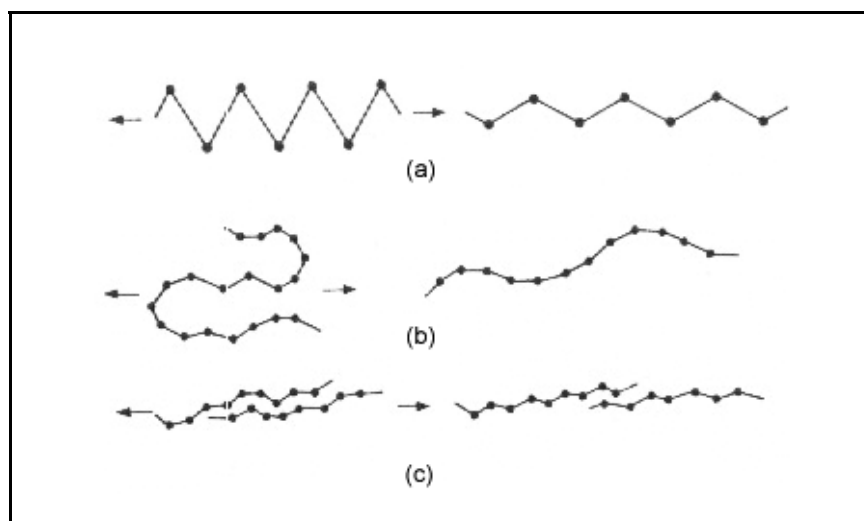


Figura 4 - Esquema exemplificando deformações nos materiais plásticos: (a) Alongamento de uma molécula de polímero, (b) Estiramento de uma molécula enovelada, (c) Cisalhamento intermolecular.⁶

Em deformações maiores, que excedem os limites de força aplicada, ocorre um cisalhamento das moléculas, onde a deformação não é recuperada. Esses três tipos de deformações diferem na dependência com o tempo. No teste de tensão-deformação, a aparência permanente de um objeto é marcada por um ponto que indica o limite máximo de utilidade (ponto de escoamento – ponto (2) na figura 3), a partir do qual o objeto tem deformação permanente. O diagrama de tensão-deformação não indica somente a força, mas a energia de deformação por unidade de volume do material. A energia de deformação na fratura é uma medida da capacidade do material em tolerar o uso contínuo, tornando-se uma medida de resistência desse material. Termoplásticos de longas cadeias, onde há cisalhamento intermolecular, necessitam de grande energia para fratura e são classificados como plásticos resistentes. Os termofixos onde o cisalhamento é prevenido pela reticulação, embora mais fortes, necessitam de menos energia para a fratura. Do comportamento da curva tensão-deformação, podemos classificar os plásticos em forte *versus* fraco (materiais fortes apresentam tensões maiores que os fracos); duro *versus* mole (materiais duros e indeformáveis apresentam maior módulo de elasticidade); resistente *versus* frágil (deformação grande com larga energia de absorção indica um material resistente), conforme esquemas ilustrados na Figura 5.

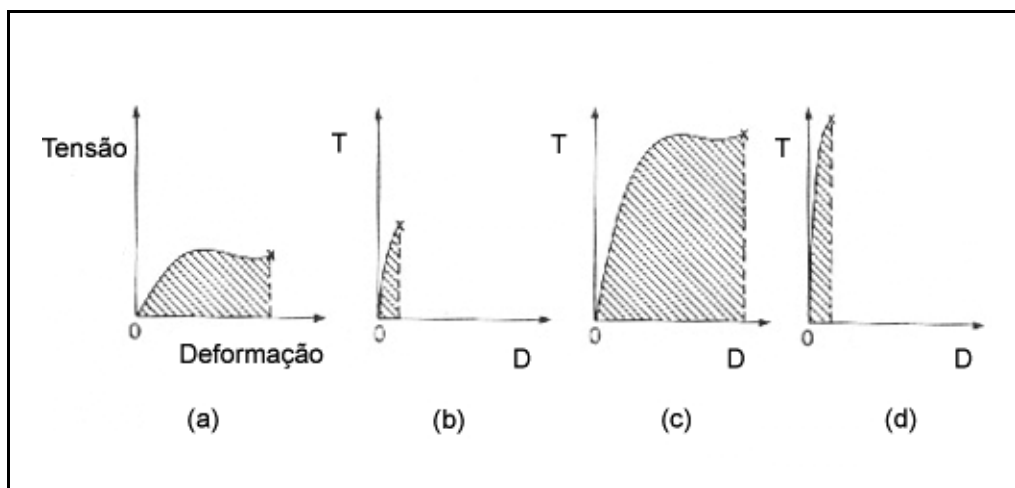


Figura 5 - Classificação dos plásticos com base nos diagramas tensão-deformação. (a) mole e fraco, (b) fraco e frágil, (c) forte e resistente, d) duro e forte.²

1.6 – Método de cobertura manual

Existem várias técnicas para a preparação de grandes peças de poliéster reforçadas com fibras de vidro. O método de cobertura manual de molde aberto é o mais utilizado nas fábricas de prancha de surf, sendo o mais simples dos métodos. Polímeros reforçados com fibra são usados principalmente nas indústrias automotivas e aeronáuticas e manufaturas de naves espaciais e veículos aquáticos.¹⁰ Consiste de um molde, como resinas poliméricas, com pedaços de tecido de fibra de vidro pré-cortados sobre o molde, sendo a resina espalhada com espátula, já com uma pequena quantidade de iniciador e catalisador. A polimerização ocorre em questão de minutos, sendo que primeiro a resina endurece, como comentado anteriormente, devido ao processo de reticulação. Contudo, o método requer considerável cuidado e habilidade, mas mão-de-obra qualificada pode produzir peças de qualidade, com uma distribuição uniforme de certa quantidade de resina. Pequenos botes de poliéster reforçados são bem conhecidos e têm grande utilidade. Fortes e indeformáveis, podem absorver pequenos esbarrões nas docas e arranhões no fundo e no caso de pequena avaria são facilmente reparados. Não sofrem corrosão nem necessitam pintura. Botes e barcos têm sido produzidos, sendo mais leves que os de madeira do mesmo tamanho e demonstram força e capacidade de transporte ainda maior. Possível produção em massa, com linha de produção, é uma de suas vantagens. Pranchas de surf necessitam de um desenho especial e personalizado, mas sempre será realista a eficiência do uso dos materiais poliméricos. Um tipo de construção sanduíche, com várias polegadas de

plástico expandido tipo espumas de poliuretano ou poliestireno como recheio desse sanduíche, assegura características de rigidez e fluabilidade, além disso, são requeridas estruturas adequadas longitudinalmente, para dar funcionabilidade marítima.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo caracterizar o processo de cura e as propriedades mecânicas da resina poliéster insaturada comercial curada, pura e na presença de estireno, a diferentes temperaturas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais

Foi utilizada a resina poliéster insaturada, ortoftálica, de média reatividade, alta viscosidade, fabricada pela Elekeiroz S.A.. A resina poliéster, comercializada como Ucefex 2120, contém 33% de estireno e densidade entre 1,10 e 1,20 g.cm⁻³, a 25°C. Apresenta-se como um líquido incolor e viscoso, com validade de quatro meses a partir da data de fabricação, desde que armazenada a temperatura ambiente em local arejado, protegido dos raios solares e umidade.

O estireno também fabricado pela Elekeiroz S.A. é comercialmente conhecido como monômero de estireno, sendo estável em recipientes fechados a 25 °C. Porém polimerizações perigosas podem ocorrer se houver falta de inibidor ou se for exposto a altas temperaturas ou ácidos fortes. Líquido oleoso com densidade 0,905 g.cm⁻³, a 20 °C, temperatura de ebulição igual a 145 °C e pressão de vapor de 4,3 mmHg a 15°C. Segundo o fabricante, tem um teor de estireno 99,5 % e entre 15 a 25 ppm do

inibidor terc-butil-catecol. O prazo de validade, segundo o fabricante, é de 30 dias a partir da data de fabricação desde que armazenado em temperatura ambiente e local arejado, protegido de raios solares e umidade.

Foi utilizado como iniciador radicalar um peróxido orgânico, constituído por 33% em peso de peróxido de metil-etil-cetona (MEKP), 63% em peso dimetil ftalato e 1,0% de metil-etil-cetona, produzido pela Akzo Ltda. e comercializado como Butanox M-50. Apresenta-se como líquido incolor, com densidade $1,18 \text{ g.cm}^{-3}$ a 20°C , parcialmente miscível em água, solúvel em ftalatos, com decomposição a 60°C .

3.2 - Métodos

Os materiais foram caracterizados através de espectroscopia de infravermelho, e cromatografia gasosa. Através de Calorimetria Diferencial de Varredura foi acompanhada a cura da resina a diferentes temperaturas. As propriedades mecânicas de diferentes corpos de prova obtidos em diferentes condições foram analisadas.

3.2.1- Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica de espectroscopia de infravermelho foi utilizada para caracterizar os grupos funcionais presentes nas unidades monoméricas da amostra através da frequência da vibração dos átomos. Para obter os espectros, filmes delgados foram preparados sobre uma placa de carbeto de silício, espalhando-se pequena quantidade dos componentes à temperatura ambiente. Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho da marca Perkin-Elmer 16, com transformada de Fourier.

3.2.2 - Cromatografia Gasosa

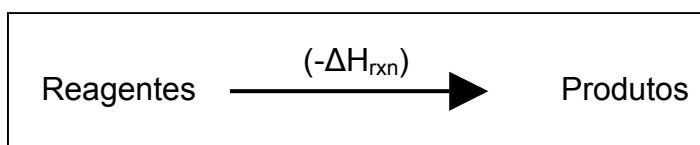
A separação cromatográfica do estireno foi obtida através de cromatografia gasosa (GC) equipado com coluna capilar, aparelho GC 17A Shimadzu, usando N_2 como gás carreador, temperatura do injetor 250°C e do detector 280°C .

Temperatura inicial de 40 °C (10 °C/min) e temperatura final de 310 °C, com isoterma de 10 minutos.

3.2.3 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

DSC é uma técnica termoanalítica com a qual podemos medir a dependência do tempo de cura de resinas a uma temperatura constante ou em estudos cinéticos dinâmicos, no qual o tempo e a temperatura variam simultaneamente.¹⁴ O equipamento usado foi o DSC-50 (Shimadzu), numa faixa de temperatura de 25°C a 170°C e taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹.

O DSC pode ser utilizado para determinar o valor quantitativo do calor envolvido em uma reação. O processo de reticulação, ou seja, o processo de cura de resinas produz um material termofixo e libera calor. A partir do esquema,



tem-se a variação de calor do processo exotérmico como igual a ΔH_{rxn} . A análise da variação de calor envolvido no processo está diretamente relacionado com a formação do produto da reação. Deve-se tomar cuidado na preparação das amostras para garantir que não ocorra reação de cura e prevenir degradação dos componentes da mistura reacional. Foram utilizadas quantidades de amostra entre 5 a 20 mg condicionados em recipientes de alumínio com tampa e a análise foi realizada com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

O grau de reticulação do processo de cura foi determinado através da seguinte equação:

$$\alpha_t = [(\Delta H_{rxn} - \Delta H_{t,resid.}) / \Delta H_{rxn}] \cdot 100 = [\Delta H_t / \Delta H_{rxn}] \cdot 100$$

onde ΔH_{rxn} e $\Delta H_{t,resid}$ são as variações de calor total e a tempo t, no processo de cura. O valor correspondente a ΔH_{rxn} foi determinado experimentalmente a partir da área da curva de DSC correspondente a tempo zero no forno, a temperatura

constante, ou seja, a resina comercial não curada previamente. A diferença entre o valor ΔH_{rxn} e o valor obtido a partir das curvas de DSC para amostras mantidas no forno, a temperatura constante em função do tempo, corresponde ao valor de ΔH_t , ou seja, o valor correspondente ao processo de cura no forno em um determinado tempo.

3.2.4 - Corpos de prova

Foram preparados vários corpos de prova com uma pequena quantidade de resina em presença de iniciador. Foi utilizado, segundo indicação do fabricante, 3 gotas de iniciador para 10 g de resina. Devido à alta viscosidade da mistura, a reação foi agitada manualmente por um minuto através de movimentos giratórios, numa capela e em seguida devidamente colocado no molde sob pressão e temperatura controlada. A prensa hidráulica utilizada foi da marca Schulz-15PHS, acoplada a um termostato digital e com capacidade de 15 toneladas de pressão máxima. Foram obtidos vários corpos de prova a diferentes temperaturas de cura, sendo sempre aquecidas durante 30 minutos a uma pressão de 8 toneladas. As dimensões dos corpos de prova com 10 mm de largura, 100 mm de comprimento e 1 mm de espessura foram preparados de acordo com a norma ASTM - D882 (American Society for Testing and Materials).¹¹

3.2.5 - Máquina de ensaio Universal

As propriedades mecânicas dos materiais curados foram determinadas na máquina de ensaio EMIC, modelo DL-500, com célula de carga de 500 kgf. A máquina de ensaio EMIC, acoplada a um computador, fornece os resultados mecânicos através do software M-tesc, utilizando o método de ensaio para filmes plásticos PP-500.

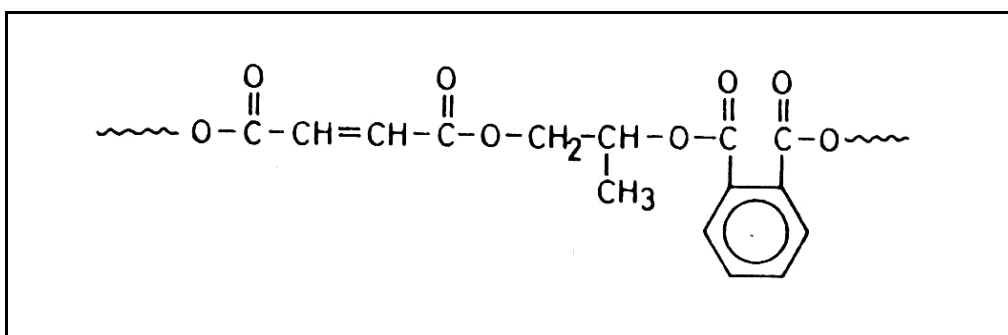
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentadas e discutidas as análises para caracterização dos componentes da resina, utilizando-se técnicas de espectroscopia de infravermelho. O estireno foi analisado por espectroscopia de infravermelho e cromatografia gasosa. Através da técnica de DSC será discutido o efeito da temperatura e o tempo de reação sobre o grau de cura do produto final e o teste de tensão-deformação, através da máquina de Ensaio Universal EMIC.

4.1 - Caracterização da resina comercial

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier, apresentado na Figura 6, apresenta as bandas características dos grupos funcionais presentes no polímero, que estão listadas na Tabela 1.

A partir do espectro de infravermelho e identificação dos principais grupos funcionais, a comparação com as resinas utilizadas comercialmente, mesmo sem análises complementares, é possível sugerir a fórmula estrutural para a unidade monomérica da resina comercial poliéster UceFlex UC-2120, já contendo 33% de estireno, conforme ilustrada a seguir:



A banda a 744 cm^{-1} no espectro de FTIR é relativa ao benzeno orto substituído, devido à presença de anidrido ftálico na resina, com o objetivo de regular a quantidade de reticulações. A dupla ligação favorece a formação de ligação cruzada, deixando o material com maior resistência mecânica.

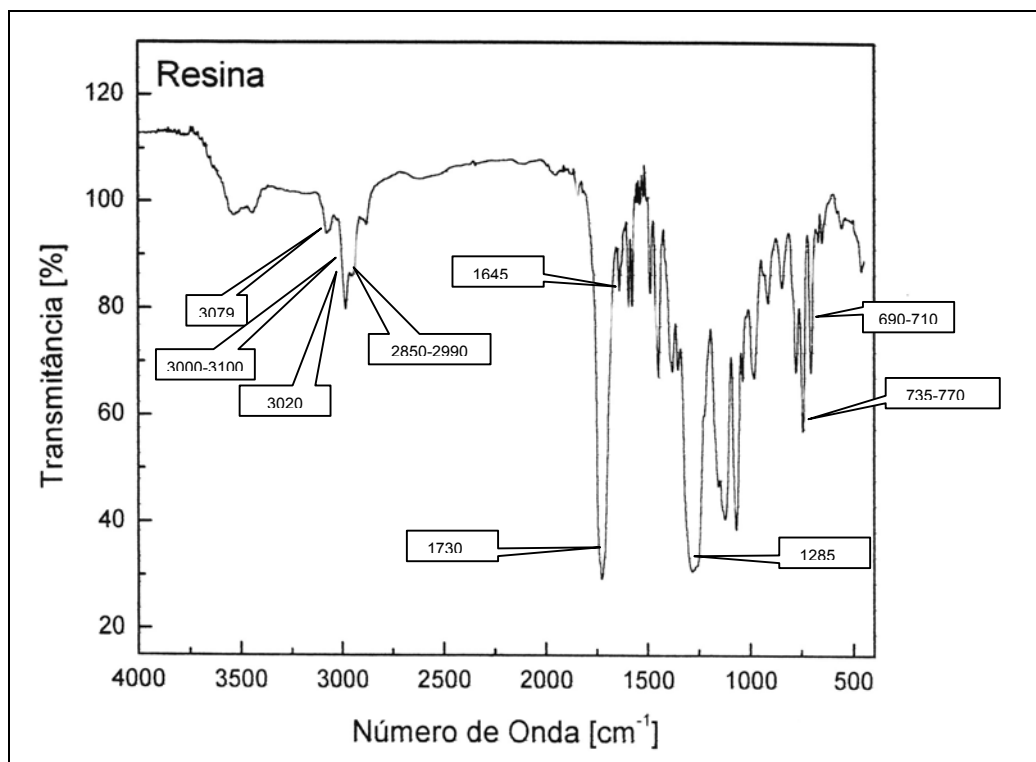


Figura 6 – Espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier da resina comercial UceFlex UC-2120

Tabela 1 – Bandas de FTIR características dos grupos funcionais dos componentes da resina, conforme indicadas Figura 6.

Número de Onda (cm^{-1})	Bandas
3000 - 3100	estiramento C-H aromático
3079	estiramento = CH_2 assimétrico
3020	estiramento = CHR assimétrico
2990 - 2850	- CH_3 e - CH_2
1730	estiramento C=O éster
1645	$\text{RCH} = \text{CH}_2$
1285	estiramento C-O éster
770 - 735	benzeno orto substituído
710 - 690	benzeno mono substituído

4.2 - Caracterização do estireno

A Figura 7 mostra o espectro de infravermelho do estireno, cujas bandas indicadas e relacionadas com os correspondentes grupo funcionais (Tabela 2), concordam com o espectro de infravermelho para o estireno obtido na literatura.¹²

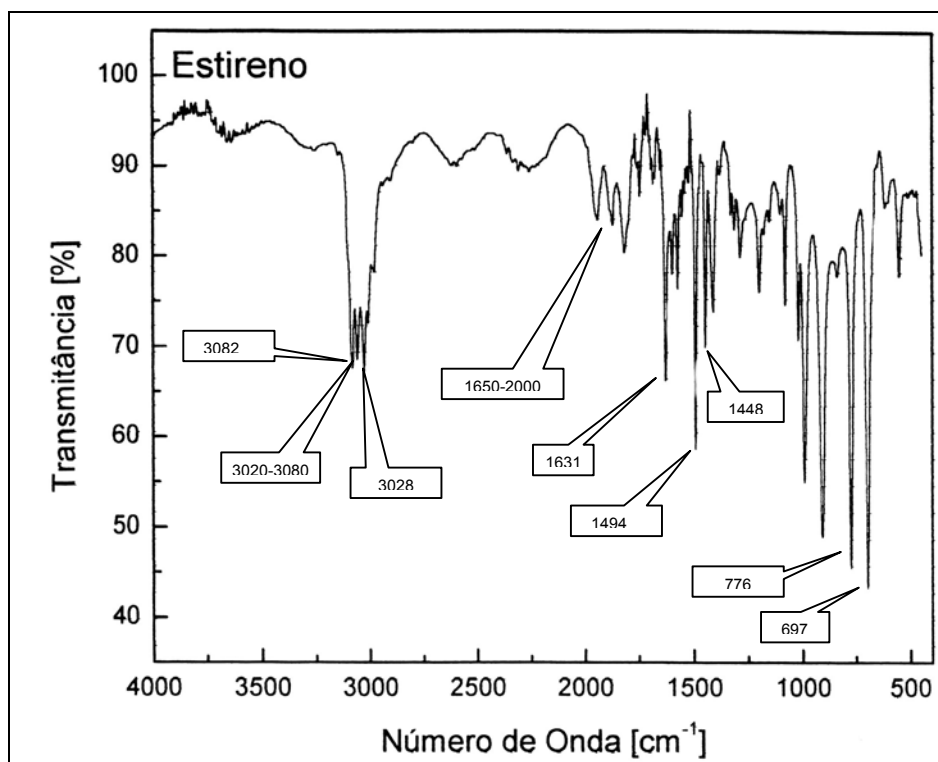


Figura 7 – Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier do estireno.

Tabela 2 - Bandas de FTIR características dos grupos funcionais do estireno, conforme indicadas Figura 7.

Número de onda (cm ⁻¹)	Bandas
3020 – 3080	estiramento C-H aromático
3082	estiramento =CH ₂ assimétrico
3028	estiramento =CHR assimétrico
1650 – 2000	sobretons – padrão mono- substituído
1631, 1494 e 1448	estiramento C=C anel aromático
776	deformação (C=C) –H fora do plano
697	benzeno mono – substituído

O cromatograma de uma amostra de estireno comercial (Figura 8), sem purificação prévia, mostrou um forte sinal (indicado pela seta) atribuído ao estireno. Portanto, o estireno comercial apresenta um elevado grau de pureza, cujos traços de impurezas podem estar relacionados com aditivos adicionados para evitar o início do processo de polimerização ainda no frasco.

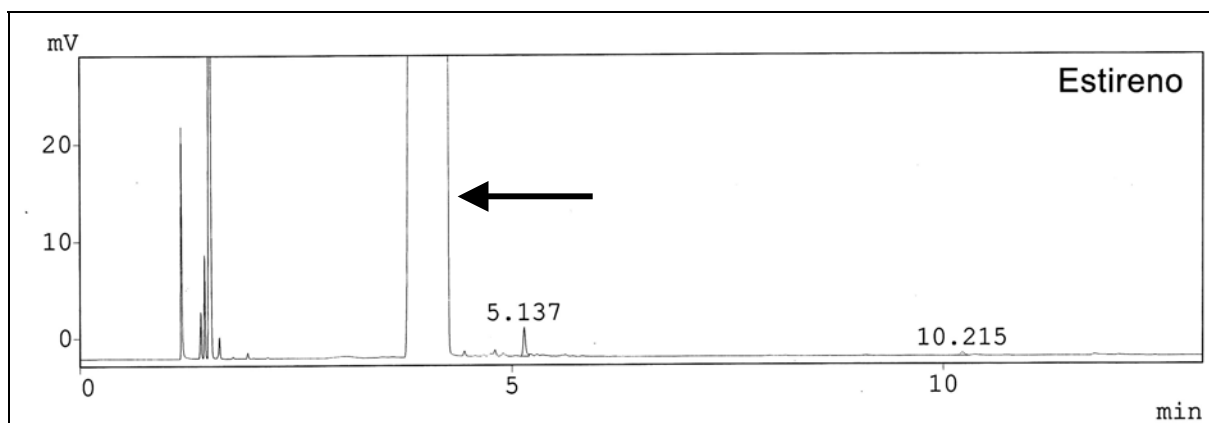


Figura 8 – Cromatograma do estireno.

4.3 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 9 apresenta a curva de DSC da resina poliéster comercial, para a faixa de temperatura de 25 a 170°C numa taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. A curva exotérmica, correspondente ao processo de cura da resina, mostra que 12 minutos foram suficientes para completa reticulação, iniciando a 40 °C e terminando o processo de cura a 160°C, apresentando uma máxima liberação de calor em torno de 100 °C. Esta temperatura seria indicada para utilização com maior eficiência de grau de cura. A partir desta curva foi calculada a variação de calor envolvido no processo, 245 J.g⁻¹, que corresponde a ΔH_{rxn} . Este calor de reação foi usado para quantificar a cinética de reação de reticulação. Por ser termo-sensível na faixa de temperatura de 40 a 160 °C, foram feitos pré-aquecimentos isotérmicos a 50, 75 e 100 °C e posterior experimento de DSC.

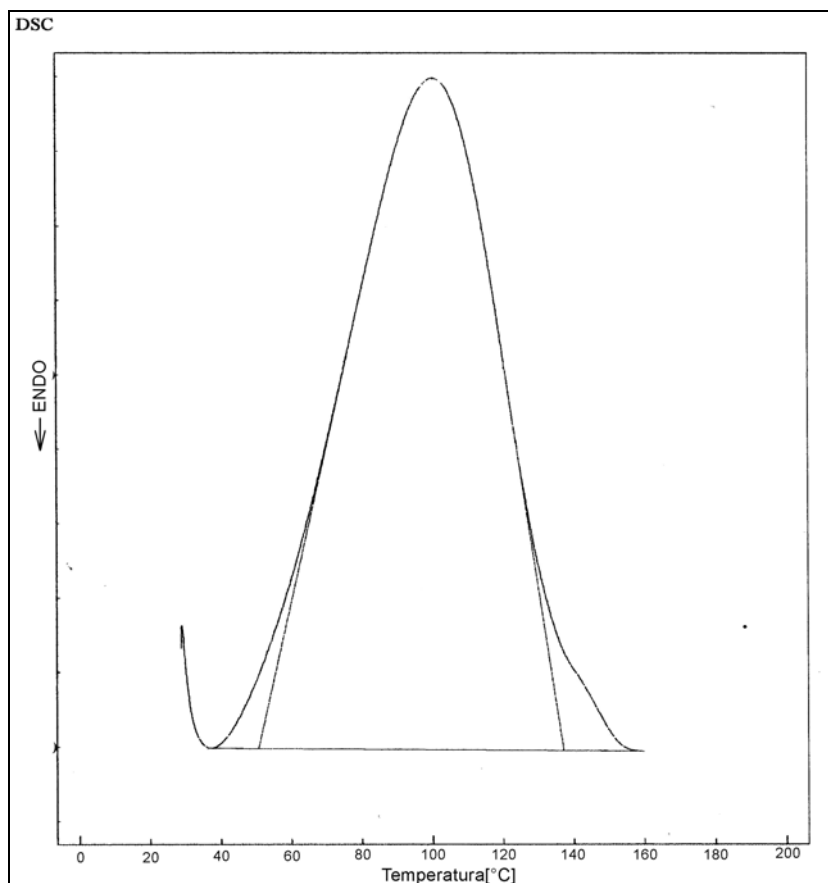


Figura 9 – Curva de Calorimetria Diferencial de Varredura para resina UceFlex UC-2120.

4.4- Efeito da temperatura na cura da resina poliéster UceFlex UC-2120

A Figura 10 mostra diferentes curvas de DSC da resina poliéster comercial previamente curada a 50 °C em diferentes tempos. Após 2 minutos de pré-cura no forno a 50 °C a variação de calor envolvido no processo foi reduzido de 35 J.g⁻¹ e após 40 min ainda mostrou o calor da ordem de 42 J.g⁻¹, indicando que uma determinada porcentagem da resina comercial não havia sido curada. Os valores obtidos experimentalmente para os diferentes tempos estão relacionados na Tabela 3. O controle da temperatura durante a cura é de grande importância para a qualidade do produto final.¹⁵ Comportamento análogo foi observado para as temperaturas de pré-cura igual a 75 e 100 °C, conforme mostrado nas Figuras 11 e 12 e Tabela 3. Para a temperatura de 100 °C apenas 5 minutos de pré-cura, o calor envolvido no processo passou de 245 para apenas 26 J.g⁻¹, mostrando maior eficiência do processo de cura nestas condições experimentais.

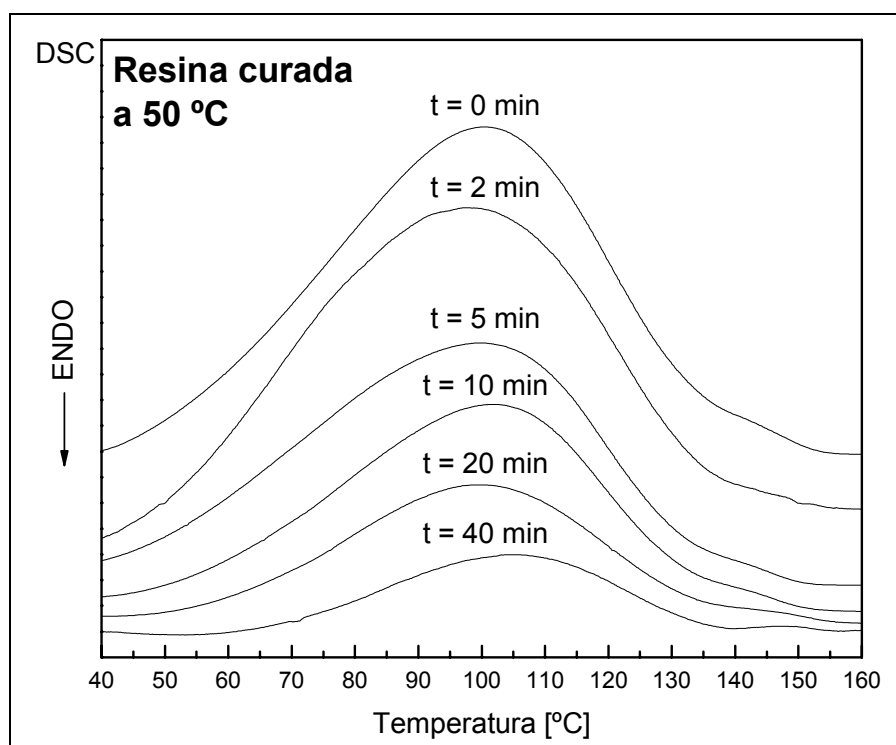


Figura 10 - Curvas de DSC de amostras de resina poliéster UceFlex UC- 2120 curada em forno a 50°C por diferentes tempos.

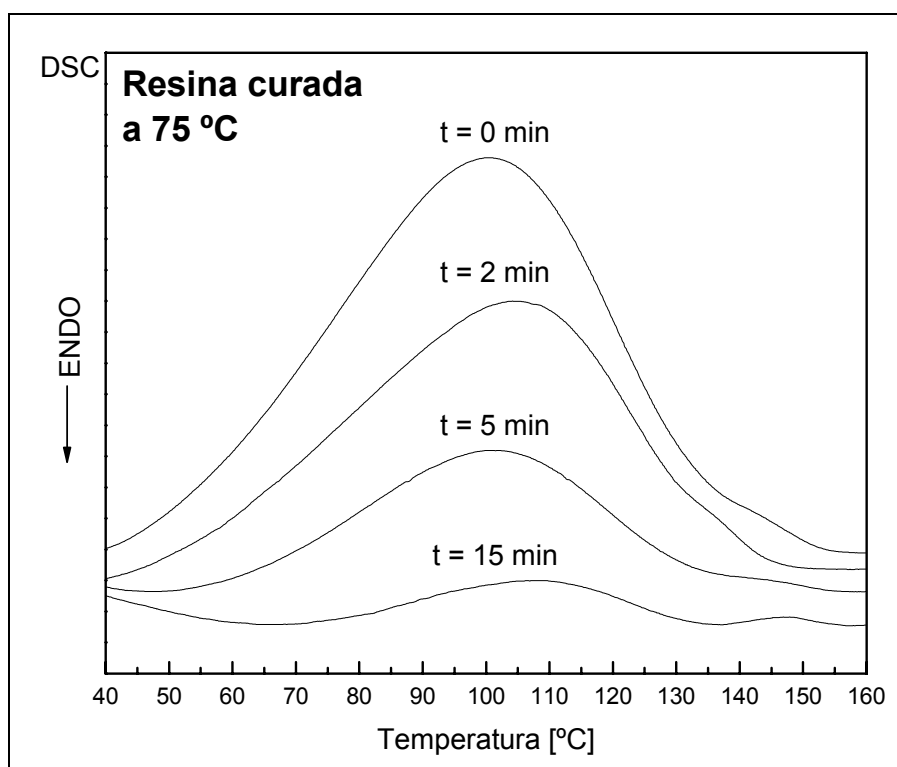


Figura 11 – Curvas de DSC de amostras de resina poliéster UceFlex UC- 2120 curada em forno a 75°C por diferentes tempos.

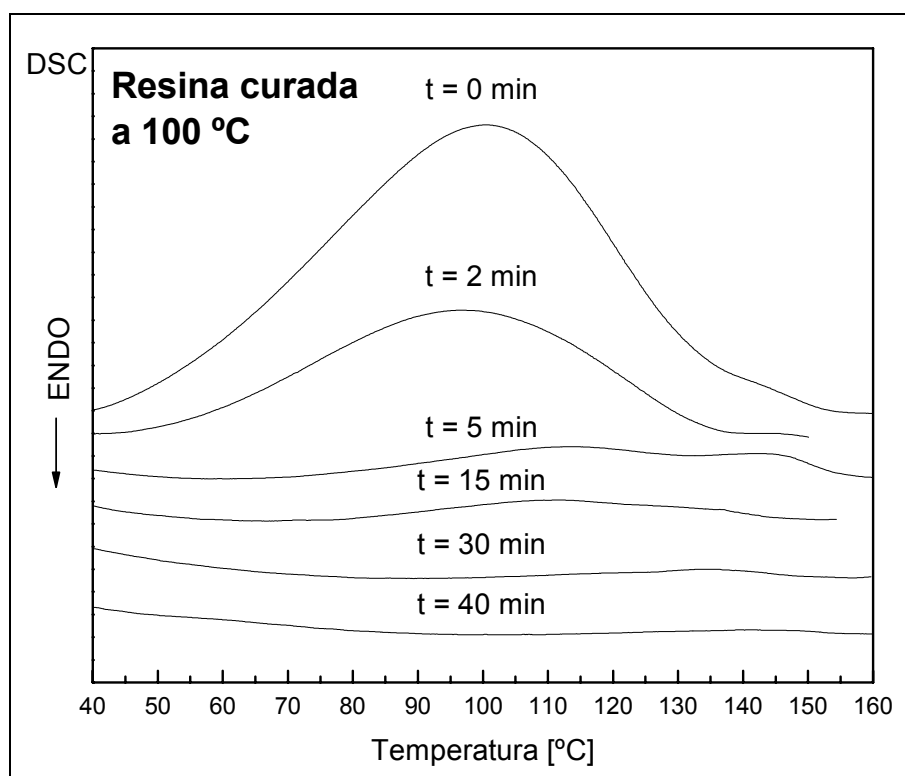


Figura 12 – Curvas de DSC de amostras de resina poliéster UceFlex UC- 2120 curada em forno a 100°C por diferentes tempos.

Tabela 3 – Quantidades de $\Delta H_{\text{residual}}$ após cura em forno para temperaturas de 50, 75 e 100°C, por diferentes tempos.

Tempo (minutos)	50°C	75°C	100°C
	$\Delta H_{\text{residual}} (\text{J.g}^{-1})$	$\Delta H_{\text{residual}} (\text{J.g}^{-1})$	$\Delta H_{\text{residual}} (\text{J.g}^{-1})$
0	245,23	245,23	245,23
2	210,28	166,53	96,78
5	177,26	74,72	26,49
10	141,01	--	--
15	--	18,11	13,35
20	91,33	--	--
30	--	--	3,98
40	41,49	15,79	1,92

A Figura 13 apresenta as curvas de $\Delta H_{\text{residual}}$ para 50, 75 e 100°C em função do tempo de pré-cura. Independentemente da temperatura de pré-cura ocorreu uma redução do calor envolvido no processo em função do tempo que a amostra era mantida no forno, sugerindo que o calor proveniente do forno favorece a reação.

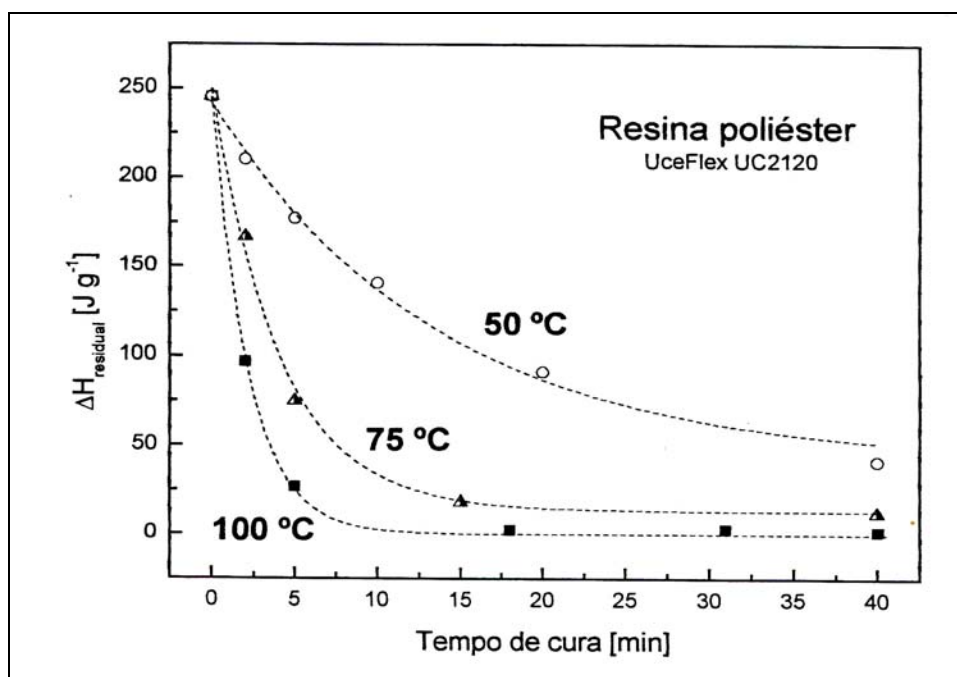


Figura 13 - Gráfico de $\Delta H_{\text{residual}}$ para a resina poliéster UceFlex UC-2120 curada em forno a temperatura constante em diferentes tempos.

Conforme discutido anteriormente, na isoterma de 100°C o tratamento de pré-cura é bastante eficiente, podendo ser observado na curva da Figura 13 que tempos da ordem de 5 min produz uma acentuada redução do valor de $\Delta H_{\text{residual}}$. A partir desta temperatura, o calor envolvido após o processo de pré-cura é muito pequeno ou não há mais liberação de calor, indicando que o grau de reticulação tende para o valor máximo, não sendo mais necessário aquecimento. Para isoterma de 75°C observou-se que há uma queda significativa de $\Delta H_{\text{residual}}$ aproximadamente nos primeiros 20 minutos de cura, mas não tão efetiva quanto a resina curada a 100°C, e seria necessário um maior tempo para atingir a mesma quantidade de $\Delta H_{\text{residual}}$ registrada na isoterma de 100°C. Para a curva a 50°C observou-se que há uma queda de $\Delta H_{\text{residual}}$ nos primeiros 40 minutos, mas não o suficiente para atingir o mesmo grau de reticulação das isotermas a 75°C e a 100°C, necessitando ainda de um maior tempo de aquecimento no forno.

O grau de cura, conforme descrito na parte experimental, é uma medida calculada através dos valores de $\Delta H_{\text{residual}}$ obtidas das curvas de DSC. A Tabela 4 apresenta os valores do grau de cura para as diferentes isotermas em função do tempo de pré-cura. As amostras curadas a 100°C atingiram 90% de conversão nos primeiros 5 min, com 99 % num intervalo de tempo menor do que as demais isotermas estudadas, conforme ilustrado na Figura 14. Analogamente, as amostras curadas a 50°C por 40 minutos atingiram somente 83 % de grau de cura, sendo necessário muito mais tempo de pré-cura para que atinjam o mesmo grau de cura do que as amostras curadas a 75°C.

O grau de conversão é extremamente importante, uma vez que afeta diretamente as propriedades mecânicas do polímero.

Tabela 4 – Grau de conversão de amostras curadas a diferentes tempos sob diferentes temperaturas.

Tempo (minutos)	50°C α (grau de cura - %)	75°C α (grau de cura - %)	100°C α (grau de cura - %)
0	0	0	0
2	14,3	32,1	60,5
5	27,8	69,5	89,2
10	42,6	--	--
15	--	88,0	94,6
20	62,8	--	--
30	--	--	98,4
40	83,1	93,6	99,2

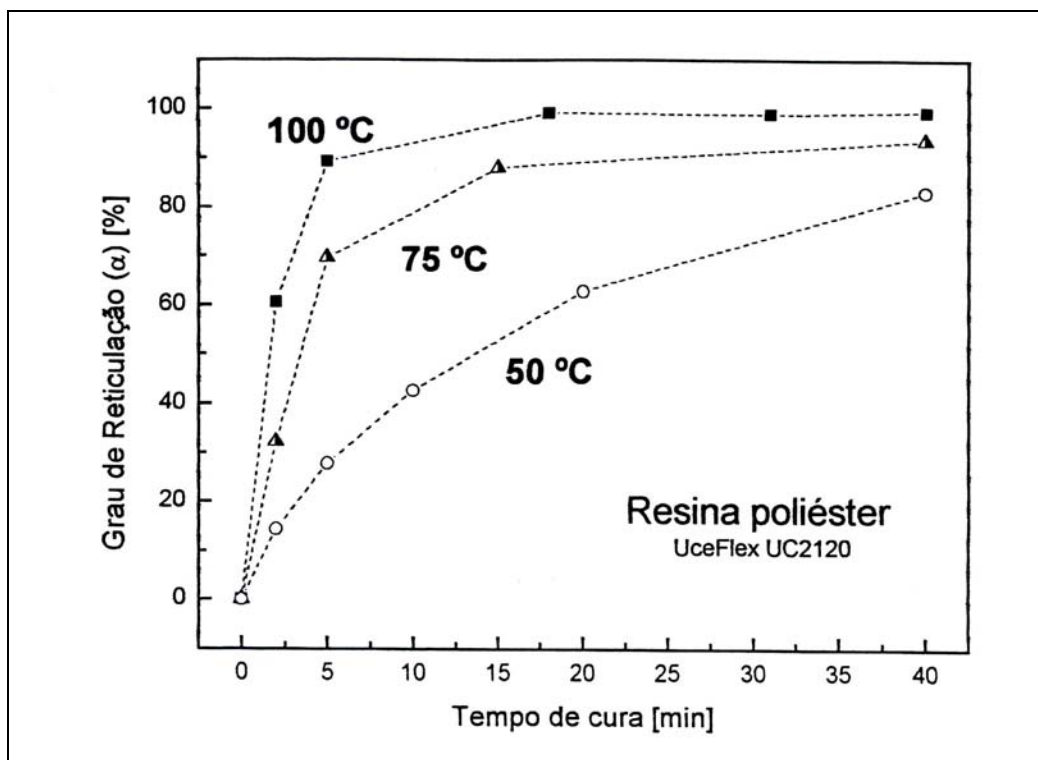


Figura 14 - Gráfico do grau de reticulação para a resina poliéster UceFlex UC-2120 curada em diferentes tempos a diferentes temperaturas.

4.5- Propriedades mecânicas da resina poliéster UceFlex UC-2120 curada

A Figura 15 mostra um gráfico da tensão-deformação da resina comercial curada a diferentes temperaturas. Os corpos de prova curados a 100 °C apresentam uma tensão de ruptura de $28,6 \text{ N.mm}^{-2}$, conforme relacionado na Tabela 5. Este valor da tensão de ruptura é reduzido em aproximadamente três vezes, para os corpos de prova curados a 50 °C, que concorda com o fato de apresentar menor grau de cura. Na temperatura de cura de 75 °C os corpos de prova apresentaram uma tensão de ruptura de aproximadamente $25,7 \text{ N.mm}^{-2}$.

Na temperatura de cura de 50°C obteve-se uma maior deformação para menor tensão aplicada ao corpo de prova e a ruptura ocorreu a 17,6% de deformação. Por outro lado, para uma deformação de apenas 2,6% foi necessário uma tensão da ordem de $28,6 \text{ N.mm}^{-2}$, na temperatura de cura de 100 °C. Este comportamento é característico de materiais termofixos, com elevado grau de reticulação, ou seja, de materiais duros e quebradiços.

A partir do gráfico da tensão-deformação é possível obter o módulo de elasticidade (módulo de Young) que está relacionado com a dureza e tenacidade do material. A Tabela 5 relaciona o módulo de Young para os corpos de prova curados a diferentes temperaturas. Os valores do grau de cura discutido anteriormente, confirmam que, quanto maior o grau de cura, maior o módulo de Young e, portanto, mais duro e quebradiço foi o material.

Tabela 5 – Valores das propriedades mecânicas sob diferentes temperaturas de cura

Discriminação	50°C	75°C	100°C
Tensão máxima (N.mm ⁻²)	9,465 ± 1,009	25,710 ± 4,512	28,625 ± 3,930
Deformação ruptura (%)	17,59 ± 0,96	5,63 ± 0,27	2,57 ± 0,25
Módulo (N.mm ⁻²)	1,445 ± 0,368	6,751 ± 0,593	10,347 ± 0,320

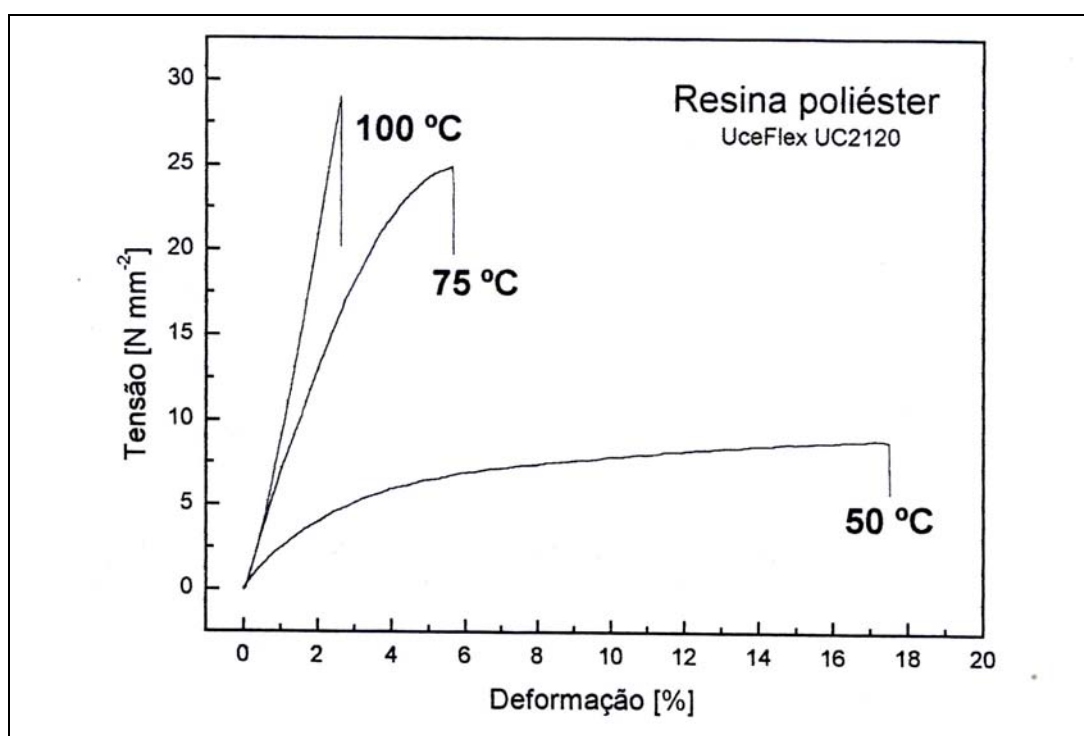


Figura 15 – Curvas de tensão-deformação para resina poliéster UceFlex UC-2120 curada sob diferentes temperaturas.

A Figura 16 mostra a tensão-deformação de corpos de prova que foram analisados após 10 minutos e 4 dias mantidos a temperatura ambiente, após serem curados a 50 °C durante 30 minutos. A tensão máxima aumentou consideravelmente; a deformação reduziu e o módulo de elasticidade aumentou, mudando consideravelmente a característica do material para forte e quebradiço. Este fato caracteriza que o processo de cura da resina comercial continua ocorrendo na temperatura ambiente.

Tabela 6 – Valores das propriedades mecânicas para resina curada a 50°C a diferentes tempos

Discriminação	10 minutos	4 dias
Tensão máxima (N.mm ⁻²)	9,465 ± 1,009	27,171 ± 2,857
Deformação ruptura (%)	17,59 ± 0,96	4,79 ± 0,47
Módulo (N.mm ⁻²)	1,445 ± 0,368	6,809 ± 0,558

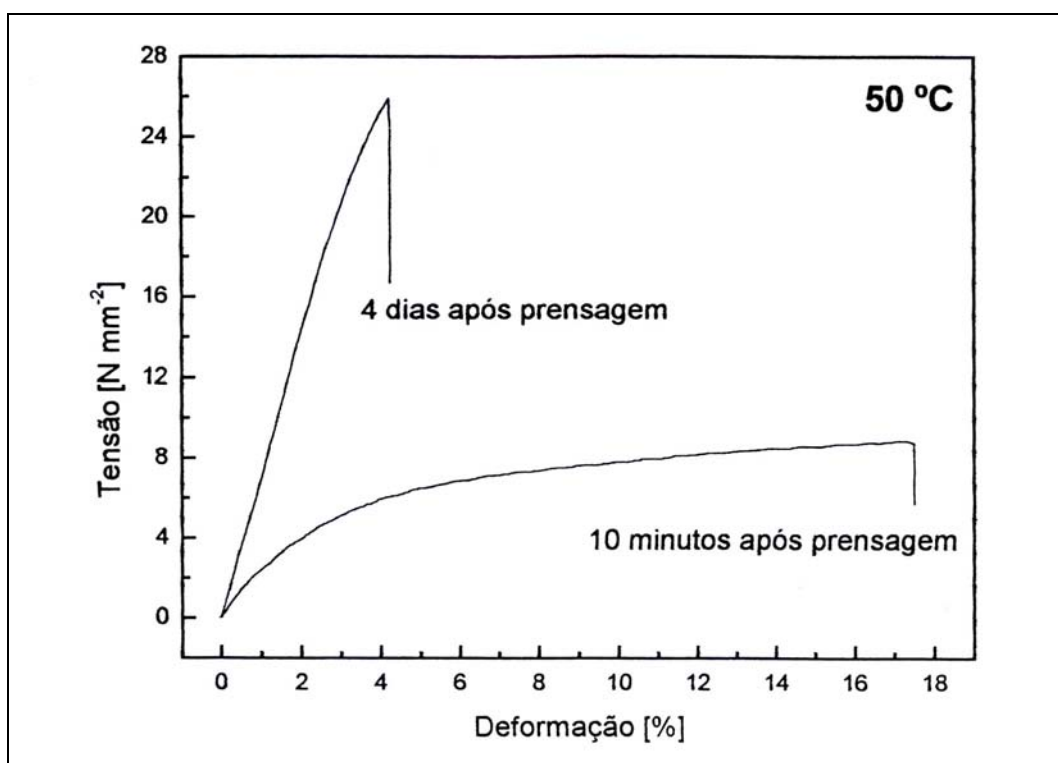


Figura 16 - Curvas de tensão-deformação da resina poliéster UceFlex UC-2120 curada a 50°C e testadas a tempos diferentes

Foi avaliada também a influência da adição de uma maior quantidade de estireno na resina comercial. Foram preparados corpos de prova a partir de uma mistura de resina/estireno na proporção em peso de 9:1, e curada a 100°C durante 30 minutos, conforme ilustrado na Figura 17 e Tabela 7. A fragilidade da cadeia aumenta com o aumento da quantidade de estireno na mistura reacional.¹³ Os valores das propriedades mecânicas são da mesma ordem de grandeza, sugerindo que a adição de apenas 10% de estireno não influi significativamente. A diferença dos valores das propriedades mecânica está dentro do erro experimental.

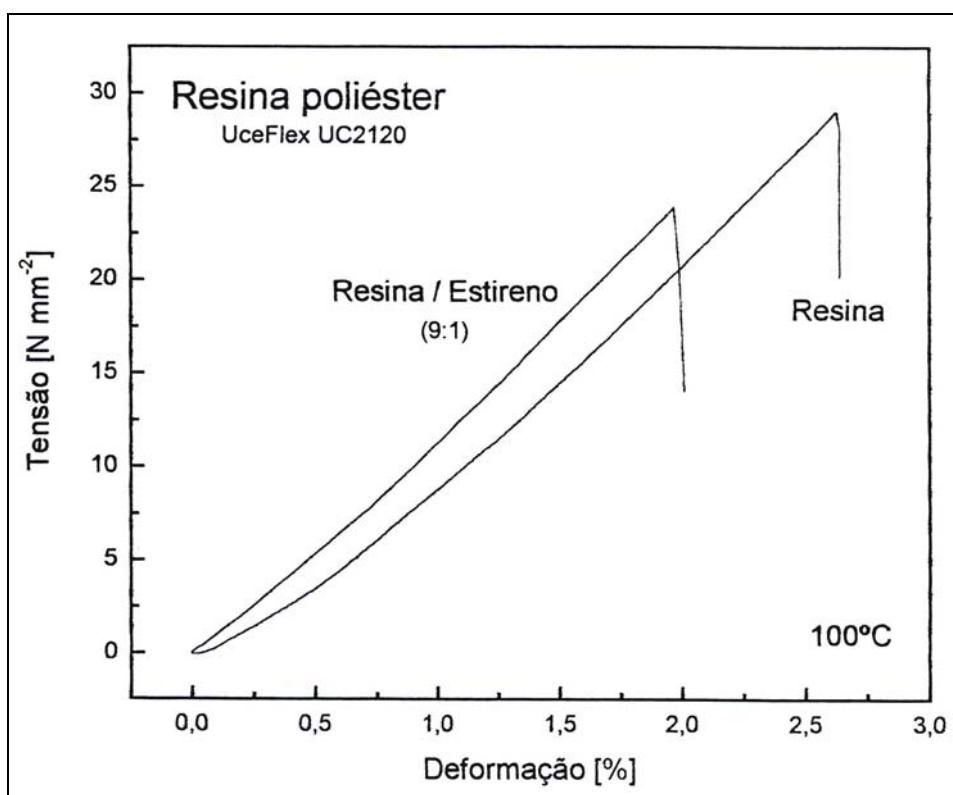


Figura 17 – Curvas de tensão-deformação para resina UceFlex UC-2120 e resina com adição de estireno na proporção de 9:1, curadas a 100°C

Tabela 7 - Valores das propriedades mecânicas da resina UceFlex UC-2120 e resina com adição de estireno, curadas a 100°C.

Discriminação	Resina	Resina / Estireno
Tensão máxima (N.mm ⁻²)	28,625 ± 3,930	23,893 ± 1,940
Deformação ruptura (%)	2,57 ± 0,25	1,99 ± 0,51
Módulo (N.mm ⁻²)	10,347 ± 0,320	12,295 ± 0,622

5. CONCLUSÃO

De acordo com os experimentos realizados e objetivando apurar o tempo de cura da resina poliéster a diferentes temperaturas, bem como as propriedades mecânicas do material curado e o efeito da presença de mais estireno na resina de partida:

- O processo de cura mais eficiente para a resina comercial UceFlex UC-2120, ocorre à temperatura de 100 °C, quando em apenas 15 minutos, resulta em 95% de cura do material.
- A curva de DSC para a completa reação da resina comercial apresenta pico máximo a 100 °C, indicando a temperatura favorável para o processo de cura. Nesta temperatura, em apenas 5 minutos, obtém-se um grau de cura da ordem de 90%.
- A cinética de cura é função da temperatura, estando diretamente relacionada com as propriedades mecânicas do produto.
- A adição de até 10% em peso de estireno à resina comercial, não modificou significativamente as propriedades mecânicas finais do material resultante, podendo ser utilizado como diluente para a resina.

Portanto, o processo de cura de resinas poliésteres insaturadas comerciais pode ser otimizado, utilizando-se tempo e temperaturas adequadas para obtenção de um produto final com propriedades mecânicas desejadas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-XIA CAO, L. ; LEE, J., Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures:I.Effect of curing agents, *Polymer*, 44,1893-1902,2003.
- 2-KINNEY, G. F.; Engineering Properties and Applications of Plastics, John Wiley & sons, Inc., 4º edition,1967
- 3-TAWFIK, S.Y.; ASAAD, J. N.; SABAA, M.W.; Effect of polyester backbone structure on the cured products properties; *Polymer Testing* , 00,00, 2003.
- 4-ROT, K.; HUSKIÉ, M.; MAKAROVIC, M.; Interfacial effects in glass fibre composites as a funcion of unsaturated polyester resin composition, 32,511-516, 2001.
- 5-CRAWFORD, R. J.; Plastics Engineering, 2º edition, Pergamon Press, 1987.
- 6-CHANDA, M.; Plastics Technology Handbook, Inc., 1987.
- 7-SANCHEZ, E.M.S.; ZAVAGLIA, C.ªC.; FELISBERTI, M.I.; Unsaturated polyester resins: Influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties; *Polymer* 41, 765-769, 2000.
- 8-MASCIA, L.; Thermoplastics : Materials Engeneering, 2º edition, Elsevier Applied Science, 1989.
- 9-FRADOS, J.; Plastics Engineering Handbook, 4º edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1976.
- 10-PIHTILI, H.; TOSUN, N.; Investigation of wear behavior of a glass-fibre-reinforced composite and plain polyester resin; *Composites Science and Technology* 62, 367-370, 2002.
- 11-ASTM – American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Shelling : D 882 –95a. New York, 1995.
- 12-SADTLER; Research Laboratories Inc.; Philadelphia PA – Volume 1, 1962.
- 13-BUREAU, E.; CHEBLI, K.; CABOT, C.; SAITER, J.M.; Fragility of unsaturated polyester resins cured with styrene:influence of the styrene concentration, *European Polymer Jounal*, 37, 2169-2176, 2001.
- 14-MARTÍN, J.L.; CADENATO, A.; SALLA, J.M.; Comparative studies on the non-isothermal DSC curing kinetics of na unsaturated polyester resins using free radicals and empirical models; *Thermochimica Acta*, 306, 115-126, 1997.
- 15-PRIME, R.B. Thermosets, in: E. A. Turi (Ed.), Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, New York, 1981.